

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/22509 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/96, C25B 11/03, D06M 15/19, D21H 13/50, 19/10
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上幹夫 (INOUE, Mikio) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山2丁目13番1号 Shiga (JP). 中江武次 (NAKAE, Takeji) [JP/JP]; 〒520-2132 滋賀県大津市神領2丁目29番23号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06382
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 19 日 (19.09.2000)
- (81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, JP, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/268221 1999 年 9 月 22 日 (22.09.1999) JP
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POROUS, ELECTRICALLY CONDUCTIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 多孔質導電性シートおよびその製造方法

(57) Abstract: A porous, electrically conductive sheet, which (a) comprises a sheet formed with a number of carbon fibers having an organic substance adhered thereto, (b) has an electrical resistance in the direction of thickness of 50 m Ω cm<sup>2</sup> or less, (c) has a maximum diameter for causing fracture of 25 mm or less, and (d) has a compression ratio (the ratio of a thickness of a compressed sheet to that of an original sheet) of 40 % or less. The porous, electrically conductive sheet can be produced by a method comprising (a) a sheet-forming step of scooping a number of carbon fibers being dispersed in a liquid up onto a net to thereby form a carbon fiber sheet, (b) an organic substance adhesion step of rendering an organic substance to adhere to the formed carbon fiber sheet as a binder for carbon fibers, (c) a drying step of drying the sheet having the organic substance adhered thereto, and (d) a pressing step of pressing the dried sheet with a face pressure of 0.49 to 9.8 Mpa and/or of subjecting the sheet to a roll pressing with a clearance of 300 μ m or less.

[続葉有]

WO 01/22509 A1



---

(57) 要約:

(a) 有機物が付着された多数本の炭素繊維にて形成されたシートからなり、(b) 該シートの厚さ方向の電気抵抗値が、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、(c) 該シートの最大破壊半径が、 $25 \text{ mm}$ 以下であり、(d) 該シートの圧縮率が、 $40\%$ 以下である多孔質導電性シート。この多孔質導電性シートは、(a) 液体中に分散している多数本の炭素繊維を網上に抄造することにより炭素繊維シートを形成するシート成形工程と、(b) 抄造された炭素繊維シートに、有機物を該炭素繊維のバインダーとして付着する有機物付着工程と、(c) 有機物が付着したシートを乾燥する乾燥工程と、(d) 乾燥したシートを、 $0.49$ 乃至 $9.8 \text{ MPa}$ の面圧で加圧する加圧工程、および／または、 $300 \mu\text{m}$ 以下のクリアランスでロールプレスする加圧工程により製造される。

## 明 細 書

## 多孔質導電性シートおよびその製造方法

## 技術分野

本発明は、導電性固体高分子型燃料電池や電気分解装置の電極基材として用いられる好ましい流体の透過性と導電性が要求される多孔質導電性シートおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

燃料電池や電気分解装置の電極基材には、導電性に加えて反応に関与する、例えば、水素、酸素、水などの流体の透過性が要求される。また、当該電極基材を成形するに当たり、基材を形成するために用いられる多孔質導電性シートには、成形加工に耐えるための強度が要求される。

このような電極基材を形成する多孔質導電性シートとして、特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、あるいは、特開平7-220735号公報に、繊維長が短い炭素繊維が炭素で結着せしめられた多孔質炭素板が提案されている。

しかしながら、このような多孔質炭素板は、炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体を作り、これに樹脂を含浸または混合し、さらに焼成することによって作られるため、製造コストが高いという問題がある。

また、多孔質炭素板の密度が低い場合には、電極基材の製造時や電極基材を装置、例えば、電池に組んだときに作用する加圧力により、多孔質炭素板の結着炭素が壊れやすく、また、曲げ変形により多孔質炭素板は容易に破壊する。そのため、電極基材の製造コスト低減のために要求

される多孔質炭素板をロール状に巻いて製造ラインに供給することができないため、多孔質炭素板は、電極基材の製造工程での加工コストが増大するという問題を有する。

一方、特開平 7-105957 号公報、あるいは、特開平 8-7897 号公報に、紙状の炭素短繊維集合体を電極基材として用いることが提案されている。このような電極基材は、厚さ方向の電気抵抗が高いため、電圧低下が大きいという問題を有している。

厚さ方向の電気抵抗を改善する方法として、WO 98 27606 号公報に、不織布状の繊維集合体に導電性フィラーを添加する方法が示されている。しかし、フィラーやフィラーを固定するためのバインダーを多く加えた場合、電極基材として要求される流体の透過性が低くなる。このため、燃料や酸素の供給、反応によって生成した水の排出が十分に行われないという問題がある。紙状の炭素短繊維集合体は、更に、圧縮率が高いため、それを用いた電極基材の成形工程や成形された電極基材を電池として使用する際に、変形が大きく、また、表面粗さが大きいため、高分子電解質膜等の電解質層を貫通して短絡が起こり易く、更に、引張強さが弱いと云う問題を有する。

織物状の繊維集合体を用いる方法もあるが、この場合は、加圧による厚さ変化が大きいことや、糸束間の隙間や凹凸が大きいことのため、触媒塗布等の後工程における処理の実施が難しくなる問題がある。

本発明は、従来の技術における上述した諸問題を解決するためになされたもので、その目的は、電気抵抗が低く、流体の透過性が高く、ロール状の巻き上げが可能で、加圧による厚さ変化が少ない多孔質導電性シートおよびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明に係る多孔質導電性シートは、

- (a) 有機物が付着された多数本の炭素繊維にて形成されたシートからなり、
- (b) 該シートの厚さ方向の電気抵抗値が、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、
- (c) 該シートの最大破壊半径が、 $25 \text{ mm}$ 以下であり、
- (d) 該シートの圧縮率が、 $40\%$ 以下である。

ここで、多孔質導電性シートにおける多孔質とは、シートの一方向の表面からシート内を通り他方の表面に至る、水素、酸素、水等の電極反応に関与する物質の移動を可能とする、多数の空隙（空孔）がシートに存在することを意味する。多孔質の程度は、シートの密度により表すことができ、この密度は、後に説明される。

導電性とは、電子導電性を意味する。炭素繊維間を電子が流れることにより導電性が得られる。本発明に係る多孔質導電性シートを電極基材として用いるには、特にシート厚さ方向の導電性が高いことが重要である。この導電性を高くするために、カーボンブラックや黒鉛、膨張黒鉛等の炭素粒子がシートに混在していることが好ましい。

シートの最大破壊半径とは、シートを円筒の外側に沿わせて半周分巻いたときに、シートに亀裂やヒビなどが生じて破壊が始まるときの最大の円筒の半径を云う。

本発明に係る多孔質導電性シートの製造方法は、

- (a) 液体中に分散している多数本の炭素繊維を網上に抄造することにより炭素繊維シートを形成するシート成形工程と、
- (b) 抄造された炭素繊維シートに、有機物を該炭素繊維のバインダーとして付着する有機物付着工程と、
- (c) 有機物が付着したシートを乾燥する乾燥工程と、

(d) 乾燥したシートを、0.49乃至9.8 MPaの面圧で加圧する加圧工程、および／または、300  $\mu$ m以下のクリアランスでロールプレスする加圧工程とからなる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい実施の態様を説明する。

本発明に係る多孔質導電性シートに用いられる炭素繊維としては、PAN（ポリアクリロニトリル）系、ピッチ系、フェノール系の炭素繊維が好ましい。これらの中でも、PAN系炭素繊維は、シートを加圧した場合に壊れにくいため、特に好ましい。

炭素繊維の太さが細いと、流体の透過性が低くなる傾向がある。炭素繊維の太さが太いと、多孔質導電性シート上に触媒層を塗布するときに、塗布液のシートへのしみ込みが多くなる傾向がある。このため、炭素繊維の太さは、1乃至15  $\mu$ mの範囲が好ましい。より好ましくは、3乃至10  $\mu$ mの範囲である。

本発明に係る多孔質導電性シートに用いられる有機物は、多孔質導電性シートの強度を高めるためや、多孔質導電性シートに撥水性を与えるための役目を有する。有機物としては、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、セルロース、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドが好ましい。

多孔質導電性シートに含まれる有機物は、その量があまり多いと、電気抵抗を増大させ、流体の透過性を低下させるので、多孔質導電性シートに含まれる有機物は、35重量%以下が好ましく、より好ましくは、25重量%以下である。

多孔質導電性シートは、これを用いた製品、例えば、電極基材を製造するための工程の生産効率を高めるために、当該工程へのシートの連続

的な供給がなされることが好ましい。その際、シートは、ロール状に巻かれていることが好ましい。すなわち、シートは、損傷が発生すること無く、ロール状に巻き上げられることが可能であることが好ましい。このことは、シートが、曲げ変形によっても壊れにくいことを意味する。

シートの引張強さは、触媒層塗布、電解質層との一体化等の後工程で、シートが引っ張りによって壊れないようにするため、 $0.49\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上が好ましく、 $1.96\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上がより好ましく、 $4.9\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上が更に好ましい。

本発明に係る多孔質導電性シートの多数本の炭素繊維は、炭素繊維からなる不織布であることが好ましい。炭素繊維不織布を用いることにより、シート面内全ての方向のシート強度を高くすることができる。

炭素繊維不織布とは、炭素繊維がシート面方向において概ねランダムな配列をなしている不織布を云う。一部の炭素繊維は、シート厚さ方向に向いていても構わない。多数の炭素繊維がシート面方向に配列されていることは、シートを用いて電極基材を作成した場合、電解質層を通しての短絡を防止する上で好ましい。

炭素繊維不織布の製造方法としては、炭素繊維を不織布にする方法と、炭素繊維前駆体繊維の不織布を炭化する方法がある。不織布化の方法としては、いわゆる、カーディング法、メルトブロー法、スパンボンド法、フラッシュ法のような乾式法、あるいは、抄紙法のような湿式法がある。

なお、アクリル系の酸化繊維（耐炎化繊維、炭素繊維前駆体繊維）からなる不織布は、市販されているので、これを不活性雰囲気中で約 $1,500^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成し、炭素繊維不織布を作成することができる。この場合、市販のアクリル系の酸化繊維不織布を適切に選ぶことにより、例えば、目付が $80\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚さが $0.3\text{ mm}$ の炭素繊維不織布を得ることができる。

シートが、炭素繊維からなる織布を含むことによって、シート強度を高くすることができるが、織布の場合、炭素繊維の配列方向が揃っているため、不織布に比べ多くの炭素繊維を必要とし、コスト高になること、糸束間の隙間や凹凸により後工程の触媒層塗布が難しくなること、シート端部でほつれが発生すること、斜め方向の引っ張りによって目ずれやシートの変形が起こりやすい問題がある。この点から、シートを形成する炭素繊維の集合体は、炭素繊維不織布であることが最も好ましいと云える。

本発明に係る多孔質導電性シートの厚さ方向の電気抵抗は、電気抵抗による電圧ロスを小さくするために、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが必要である。より好ましくは、 $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

この電気抵抗の測定に当たり、幅 $50 \text{ mm}$ 、長さ $200 \text{ mm}$ 、厚み $1.5 \text{ mm}$ の平滑表面を有するガラス状炭素板の片面に、幅 $50 \text{ mm}$ 、長さ $200 \text{ mm}$ 、厚み $0.1 \text{ mm}$ の銅箔を貼り付けた試験電極を2枚用意する。2枚の試験電極を、ガラス状炭素板同士を向かい合わせて、中央部で直交するように重ねる。

電気抵抗を測定しようとする多孔質導電性シートを、直径 $48 \text{ mm}$ の円形にカットし、前記向かい合うガラス状炭素板の間に挟み、多孔質導電性シートの面積に対して $0.98 \text{ MPa}$ の圧力となるよう加圧する。

2枚の試験電極の一端に電流用の端子を設け、他端に電圧用の端子を設ける。電流用の端子を用いて2枚の試験電極の間に $1 \text{ A}$ の電流を流す。電圧用端子間の電圧 $V \text{ (V)}$ を測定し、次式により電気抵抗 $R \text{ (m}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ を算出する。ここで $\pi$ は円周率である。電圧の読みとりは、前記加圧力をかけた後、電圧値が安定するまで待ってから行う。安定するまでの時間は、1乃至3分程度である。



$$R = V \times 2.4 \times 2.4 \times \pi \times 1,000$$

本発明に係る多孔質導電性シートの最大破壊半径は、25 mm以下であることが必要である。

最大破壊半径とは、シートを半径R (mm) の円筒の外側に沿わせて半周分巻いたときに、シートに亀裂やヒビなどが生じて破壊が始まるときの最大の半径を云う。最大破壊半径が25 mmを越えるとロール状に巻くことが難しく、また、シートが後工程で壊れやすい。最大破壊半径は、好ましくは10 mm以下である。

本発明に係る多孔質導電性シートの圧縮率CR (%) は、後工程における触媒層塗布時に圧力によってシートがつぶれて均一な塗布ができなくなるのを防止するため、更に、燃料や空気の流路であるセパレータの溝を埋めるのを防止するために、40 %以下であることが必要である。より好ましくは20 %以下、更に好ましくは10 %以下である。

圧縮率CR (%) は、シート面を0.15 MPaの圧力で加圧した時の厚みT (mm) と0.024 MPaの圧力で加圧した時の厚みt (mm) とから次式により算出される。

$$CR (\%) = [(t - T) / t] \times 100$$

本発明に係る多孔質導電性シートは、その厚さ方向に14 cm/秒で空気を透過させたときの圧力損失が、20 mmAq以下であることが好ましい。圧力損失が低いということは、空気の透過性が高いことを意味する。この範囲内にあることにより、燃料電池等の電気化学装置の電極基材として求められる流体の透過性を満たすことができる。このような見地から言うと、圧力損失は、より好ましくは10 mmAq、更に好ましくは5 mmAqである。

本発明に係る多孔質導電性シートの表面粗さの中心線平均粗さ (Ra) が30 μm以下であることが好ましい。より好ましくは20 μm以下で

あり、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。中心線平均粗さが大きいと触媒を均一に塗ることが難しくなるとともに、その凹凸により電解質層を通しての短絡が起こりやすくなる。

中心線平均粗さを求める時のカットオフ値は、 $2.5\text{ mm}$ 、測定長さは、 $8\text{ mm}$ である。

本発明に係る多孔質導電性シートの厚みは、流体の透過性と電気抵抗に影響をもたらす。厚みが薄いと、面方向の流体透過性が十分でなく、厚いと、電気抵抗増大の原因になる。これらは、相反する方向性を有する。よって、両特性を同時に満足せしめるには、 $0.15\text{ MPa}$ の面圧での加圧時の厚みが、 $0.13$ 乃至 $0.7\text{ mm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは、 $0.2$ 乃至 $0.5\text{ mm}$ である。

シートが燃料電池の電極に用いられる場合、約 $0.3$ 乃至 $3\text{ MPa}$ の圧力で加圧されるが、その場合の厚みは、 $0.15\text{ MPa}$ の場合の $30$ 乃至 $100\%$ であり、 $0.15\text{ MPa}$ での厚みが上記範囲にあれば良好な流体の透過性と電気抵抗を具備せしめることができる。

本発明に係る多孔質導電性シートの密度は、流体の透過性と電気抵抗に影響をもたらす。密度が高いと、流体の透過性が低くなり、低いと、電気抵抗が高くなる。これらは、相反する方向性を有する。よって、両特性を同時に満足せしめるには、 $0.15\text{ MPa}$ の面圧での加圧時の密度が、 $0.05$ 乃至 $0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $0.15$ 乃至 $0.5\text{ g/cm}^3$ であり、更に好ましくは $0.25$ 乃至 $0.4\text{ g/cm}^3$ である。

シートが燃料電池の電極に用いられる場合、約 $0.3$ 乃至 $3\text{ MPa}$ の圧力で加圧されるが、その場合の密度は、 $0.15\text{ MPa}$ の場合の $100\sim 300\%$ であり、 $0.15\text{ MPa}$ での密度が上記範囲にあれば良好な流体の透過性と電気抵抗を具備せしめることができる。

本発明に係る多孔質導電性シートに含まれる有機物には、熱硬化性樹脂が含まれていることが好ましい。多孔質導電性シートは、撥水処理などの目的で、300乃至450℃の温度で熱処理されることがある。熱硬化性樹脂を含むことで、熱処理後においても、シートの機械強度、形態保持性を保つことが出来る。

熱硬化樹脂は、この熱処理を考慮すると、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドが好ましい。

樹脂の耐薬品性を高めるため、熱硬化性樹脂を含む多孔質導電性シートを、300℃以上の温度で熱処理することが好ましい。より好ましくは400℃以上の温度、更に好ましくは450℃以上の温度である。熱処理温度が高くと、樹脂の炭化が進み、シートがもろくなるので、熱処理温度は700℃以下の温度が好ましく、更に好ましくは550℃以下温度である。この熱処理により、PVA、PVAc、セルロース等の耐熱性の低い有機物を除去することができる。樹脂の酸化分解を防止するため、この熱処理は不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

熱処理前にシートを加圧することは、シートの圧縮率を下げるために好ましく、加圧と同時に加熱して、熱硬化性樹脂の一部または全部を硬化させることは更に好ましい。

上述した通り、多孔質導電性シートがカーボンブラックや黒鉛、膨張黒鉛等の炭素粒子を含むことは、シートの電気抵抗低減のために好ましい。炭素粒子は、炭素繊維からなるシート作成時に加えることや、シート作成後にシートに加えることが可能である。

特に、カーボンブラックは、そのシートとの接着を高めるため、上述の熱硬化性樹脂や後述の撥水性高分子等の樹脂と混合して、シートに含ませることが好ましい。

本発明に係る多孔質導電性シートは、撥水性の高分子材料を含むこと

ができる。撥水性の高分子としては、フッ素を含む高分子やケイ素を含む高分子がある。ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、フッ素含有ゴムなどが好ましく用いられる。この内、P T F E、F E P、P F Aは、撥水性、耐薬品性が高く長期間安定した撥水性が得られるため、より好ましい。

撥水性の高分子材料が多いとシートの電気抵抗が増大し、少ないと十分な撥水性が得られないため、多孔質導電性シートに含まれる撥水性の高分子材料の量は、3乃至35重量%が好ましく、8乃至25重量%が更に好ましい。撥水性は水の接触角で評価することができる。接触角は、110度以上が好ましい。

シート成形後のシート処理工程（後工程）において、多孔質導電性シートに触媒層を塗布するときの触媒層しみ込みを防止するため、更に、炭素繊維が電解質層を貫通して短絡を起こすのを防止するために、多孔質導電性シートの表面に炭素繊維や、炭素粒子を含む表面平滑化層を設けてもよい。

多孔質導電性シートに含まれる金属（白金、金、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属を除く）は、イオン化して高分子電解質膜に入り、膜の導電性を低下させるので、少ない方がよい。多孔質導電性シートに含まれる代表的な金属であるナトリウム、カルシウム、アルミニウムの量は、3元素合わせて、500ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることが更に好ましい。

多孔質導電性シートに含まれる硫黄およびハロゲンは、触媒活性を低下させるので、少ない方がよい。多孔質導電性シートに含まれる代表的なハロゲンである塩素と硫黄の量は、これらを合わせて、200ppm

以下であることが好ましく、100ppm以下であることが更に好ましい。

金属、ハロゲン、硫黄元素を少なくする方法は、原材料に含まれる量を減らす方法、工程途中で混入する量を減らす方法、多孔質導電性シートを温水等で洗浄して取り除く方法等がある。

上述した本発明に係る多孔質導電性シートは、例えば、燃料電池用の電極基材として好適に用いることができる。

ここで、電極基材とは、電極の一部を構成する材料との意味で、電極反応に参与する物質の供給、排出の機能や集電機能、電極の形態保持や強度維持の機能を果たすものをいう。

本発明に係る多孔質導電性シート上に、触媒層を設けて、電極としたり、更に、電解質層、特に、高分子電解質膜を設けて、電気化学ユニットとすることができる。これらの電極や電気化学ユニットは、燃料電池や、電池、電気分解装置に用いられる。

電極基材と触媒層とを層状に配置したり、電極基材と触媒層と高分子電解質膜を配置したりして、ユニットを構成し、そのユニットの複数個を含む積層体により燃料電池が構成され、この燃料電池によって、例えば、自動車、船舶、潜水艦などの移動体が駆動される。

この時、多孔質導電性シートは、電極基材として、電極や電気化学ユニットに組み込まれており、水素や酸素、水等の電極反応物質を透過させたり、電流を流す役目を果たす。触媒層は、白金などの貴金属微粒子をカーボンブラックに担持した触媒粉末と高分子電解質やフッ素樹脂の混合物からなり、電極基材や高分子電解質膜上に塗布される。高分子電解質膜は、プロトン伝導性のものが多く用いられ、フッ素樹脂系や炭化水素系のものがあるが、中でも、耐薬品性が高いフッ素樹脂系のものが多く用いられる。

本発明に係る多孔質導電性シートの製造方法について説明する。湿式の抄紙法を例に説明する。

(a) シート成形工程（抄造工程）

繊維径が約3乃至20  $\mu\text{m}$ の炭素繊維を、約5乃至13 mmの長さにカットし、水中に分散せしめ、分散した炭素短繊維を金網上に抄造し、炭素短繊維からなるシートを成形する。

(b) 有機物付着工程

得られたシートに、PVA、アクリル樹脂等のバインダーとなる有機物を付着させる。

(c) 乾燥工程

有機物が付着したシート乾燥させ、多孔質導電性シートを得る。

炭素繊維を水中で分散させる際に、有機物からなるバインダーを混合して、炭素繊維とバインダーを金網上に抄造して、100℃以上の温度にて、約10分乾燥させ、多孔質導電性シートを得ることもできる。

(d) 加圧工程

シートの圧縮率を低下させるために、プレスを行う。プレス方法は、0.49乃至9.8 MPaの範囲の面圧でシートをプレスする。この面圧は、0.98乃至4.9 MPaの範囲であることが好ましい。プレス圧力が低いと、多孔質導電性シートの圧縮率を低下させる効果が十分でなく、プレス圧力が高いと、多孔質導電性シートが破壊される。

ロールプレスによる加圧も好ましく用いられる。ロールプレスを行う際のクリアランスは、300  $\mu\text{m}$ 以下である。このクリアランスは、100乃至250  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。クリアランスが小さすぎると、多孔質導電性シートが破壊される可能性があり、クリアランスが大きすぎると、多孔質導電性シートの圧縮率を低下させる効果が十分ではない。ロールプレスは、1回で所定のクリアランスにするよりも、

クリアランスを小さくしながら複数回で所定のクリアランスにする方が多孔質導電性シートが壊れにくいため好ましい。

この加圧工程の前または後、あるいは、後に述べる熱処理工程の前に、必要に応じて、含浸工程を設けることができる。

#### (e) 含浸工程

得られた多孔質導電性シートに、PFA、FEP、PTFE等のフッ素樹脂を約5乃至40重量%付着させ、300乃至400℃の温度で熱処理して、撥水性の多孔質導電性シートを得る。

湿式抄紙法で、熱硬化性樹脂を含む場合を例にすると、その場合の多孔質導電性シートの製造方法は、次の通りである。

#### (a) シート成形工程（抄造工程）

繊維径が約3乃至20 $\mu$ mの炭素繊維を約5乃至13mmの長さにカットし、水中に分散せしめ、分散した炭素短繊維を金網上に抄造し、炭素短繊維からなるシートを成形する。

#### (b) 有機物付着工程

得られたシートに、PVA、アクリル樹脂等のバインダーとなる有機物を付着させる。

#### (c) 乾燥工程

有機物が付着したシート乾燥させ、多孔質導電性シートを得る。

炭素繊維を水中で分散させる際に、有機物からなるバインダーを混合して、炭素繊維とバインダーを金網上に抄造して、100℃以上の温度にて、約10分乾燥させ、多孔質導電性シートを得ることもできる。

#### (d) 含浸工程

得られた多孔質導電性シートに、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等の熱硬化性樹脂溶液を含浸させた後、溶媒を除去する。この際、樹脂が、約2.5乃至40重量%付着するようにする。

#### (e) 加圧工程

熱硬化性樹脂を含浸した多孔質導電性シートをプレスする。このプレスによって、多孔質導電性シートの圧縮率、表面粗さを小さくすることができる。面圧によるプレスを行う場合は、面圧は、0.49乃至9.8 MPaの範囲とする。この面圧は、0.98乃至4.9 MPaであることが好ましい。プレス圧力が低いと、多孔質導電性シートの圧縮率を低下させる効果が十分でなく、プレス圧力が高いと、多孔質導電性シートが破壊される。

ロールプレスによる加圧も好ましく用いられる。ロールプレスを行う際のクリアランスは、300  $\mu$ m以下である。このクリアランスは、100乃至250  $\mu$ mの範囲が好ましい。クリアランスが小さすぎると多孔質導電性シートが破壊される可能性があり、クリアランスが大きすぎると多孔質導電性シート圧縮率を低下させる効果が十分ではない。

プレスと同時に加熱を行って、熱硬化樹脂の一部または全部を硬化させることが好ましい。熱硬化性樹脂の一部または全部を硬化させることで、後工程における多孔質導電性シートの変形、すなわち、厚みの増加を抑制することができる。

#### (f) 熱処理工程

熱硬化性樹脂の硬化を完全に行うため、また、熱硬化性樹脂の耐薬品性を高めるため、加圧工程で得られた多孔質導電性シートを熱処理する。

熱処理温度は、300℃以上が好ましい。この熱処理に先立って、フッ素樹脂等の撥水材料の含浸を行い、撥水材料の熱処理と兼ねることも工程削減のために好ましい。

燃料電池や電気分解装置等の電気化学装置において、多孔質導電性シートを含むユニットは、多数積層される。この積層体の電気抵抗を低減するために、積層体にかかる圧力を一時的に高くすることが好ましい。



この圧力は、常用圧力の1.2乃至20倍が好ましく、より好ましくは1.5乃至10倍、更に好ましくは2乃至5倍である。圧力を高くしすぎると、積層体構成材料の破壊が起こり、常用圧力と変わらない低い圧力では、電気抵抗低減効果が十分ではない。圧力を高くする時間は、約1秒乃至約10分で十分である。

常用圧力を高くすると、電解質層や触媒層の経時的な変形や破壊が起こりやすく、その結果、電氣的短絡や流体の拡散性低下などの問題が発生する。常用時には、温度や湿度も高いために、変形、破壊が一層起こりやすい。これに対し、一時的に圧力を高くすることは、経時的な変形や破壊にはつながらず、電気抵抗を低減させる目的を達成することが出来る。

#### 実施例1

長さ12mmにカットした繊維径が7 $\mu$ mのPAN系炭素繊維の短繊維を水中で分散し、網上に抄造した。抄造して得られた炭素短繊維からなるシートに、PVAとPVAcの混合物（混合比1：3）からなるエマルジョンを含浸させ、次いで乾燥させ、多孔質導電性シートを得た。

次に、ケッチェンブラック粉末（EC600JD、ライオン株式会社製）を、PVAを溶解させた水中に分散させた溶液を、得られた多孔質導電性シートに含浸させた後、乾燥により水を除去して、多孔質導電性シートを得た。得られた多孔質導電性シートの目付は42g/m<sup>2</sup>、ケッチェンブラックの含有率は22%、PVAおよびPVAcの含有率は23%であった。

#### 比較例1

実施例1において、ケッチェンブラック粉末を含浸させる前の多孔質導電性シートを比較例1とする。多孔質導電性シートの目付は30g/m<sup>2</sup>、PVAとPVAcの混合物の含有率は22%であった。

### 比較例 2

多孔質導電性シートの目付を  $15 \text{ g/m}^2$  とした以外は比較例 1 と同様にして多孔質導電性シートを得た。

### 比較例 3 :

長さ  $12 \text{ mm}$  にカットした PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（嵩密度  $0.14 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径約  $150 \mu\text{m}$ ）を、重量比で 2 : 3 に混合し、水中に分散させた。この分散液を用いて、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートを、金網上に抄造した。抄造した炭素短繊維からなるシートに、PVA と PVAc の混合物（混合比 1 : 3）からなるエマルジョンを含浸させ、乾燥させ、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は  $56 \text{ g/m}^2$ 、PVA と PVAc の混合物の含有率は 10 % であった。

### 実施例 2

比較例 3 の多孔質導電性シートを、厚さ方向に  $2.9 \text{ MPa}$  の面圧で加圧し、圧力を解除して多孔質導電性シートを得た。

### 実施例 3

比較例 3 の多孔質導電性シートに、PFA ディスパーション（AD-2CR、ダイキン工業株式会社製）を含浸させて乾燥した後、2 枚の黒鉛板で挟んで、 $35 \text{ g/cm}^2$  の面圧で加圧しながら、 $350^\circ\text{C}$  の温度で 1 時間熱処理して、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は  $55 \text{ g/m}^2$ 、PFA 含有率は 11 % であった。

### 実施例 4

実施例 3 で PFA ディスパーションの含浸前に、多孔質導電性シートのロールプレスを行った以外は実施例 3 と同様にして多孔質導電シートを得た。ロールプレスは、線圧  $390 \text{ N/cm}$  に設定 9、クリアランスを  $350 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $250 \mu\text{m}$  で各 1 回とクリアランス 20

0  $\mu\text{m}$ で2回の合計5回行った。多孔質導電性シートの目付は63 g/ $\text{m}^2$ 、PFA含有率は12%であった。

#### 実施例5

実施例4でPFAディスパージョンの含浸前に行ったロールプレスをし、PFAディスパージョンを含浸させて乾燥した後に行った以外は実施例3と同様にして多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は61 g/ $\text{m}^2$ 、PFA含有率は12%であった。

#### 実施例6

比較例3の多孔質導電性シートに、レゾール型フェノール樹脂のメタノール溶液を含浸し乾燥した。フェノール樹脂の付着量は、溶液濃度から計算して、含浸する多孔質導電性シート重量の11%になるようにした。乾燥後のシートを、145℃の温度で、0.98 MPaの面圧で、30分プレスした。更に、プレス後のシートを、空气中400℃の温度で1時間熱処理して、多孔質導電性シートを得た。

#### 実施例7

比較例3の多孔質導電性シートに、エポキシ樹脂のメタノール、アセトン混合溶媒溶液を含浸し乾燥した。エポキシ樹脂の付着量は、溶液濃度から計算して、含浸する多孔質導電性シートの25%になるようにした。エポキシ樹脂のメタノール、アセトン混合溶媒溶液には、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エピコート828，油化シェルエポキシ（株）製）、ノボラック型フェノール樹脂（PSM4326，群栄化学（株）製）、イミダゾール（エピキュアEMI24，油化シェルエポキシ（株）製）が186：105：1の重量比で混合、溶解されている。乾燥後のシートを、170℃の温度で、0.98 MPaの面圧で30分プレスした。更に、プレス後のシートを、空气中400℃の温度で1時間熱処理して、多孔質導電性シートを得た。

#### 比較例 4

比較例 3 の多孔質導電性シートを、空气中、400℃の温度で30分熱処理して、多孔質導電性シートを得た。目付は51 g/m<sup>2</sup>であった。

#### 比較例 5

アセチレンブラック粉末（デンカブラック粉状，電気化学工業株式会社製）をPVAを溶解させた水中に分散させ、比較例 1 の多孔質導電性シートに含浸させた後乾燥により水を除去して多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は55 g/m<sup>2</sup>、アセチレンブラックの含有率は41%、PVAおよびPVAcの含有率は17%であった。

#### 比較例 6

比較例 5 と同様にして多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は62 g/m<sup>2</sup>、アセチレンブラックの含有率は47%、PVAおよびPVAcの含有率は16%であった。

#### 比較例 7

アセチレンブラック粉末をPVAを溶解させた水中に分散させた液を、比較例 1 の多孔質導電性シートを窒素雰囲気中800℃の温度で加熱した後冷却したシートに含浸させた。その後乾燥により水を除去した後、線圧490 N/cm、かつ、クリアランス0で、ロールプレスして多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は56 g/m<sup>2</sup>、アセチレンブラックの含有率は53%、PVAの含有率は6%であった。

#### 比較例 8

アセチレンブラック粉末の代わりにケッチェンブラック粉末を用いた他は比較例 6 と同様にして、多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は44 g/m<sup>2</sup>、ケッチェンブラックの含有率は37%、PVAの含有率は12%であった。

#### 比較例 9

実施例 4 でロールプレスを、150℃の温度に、クリアランスを 0 に、線圧を 390 N/cm にした以外は実施例 4 と同様にして多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの目付は 58 g/m<sup>2</sup>、PFA の含有率は 8 % であった。

#### 比較例 10

比較例 1 の多孔質導電性シートにノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂の混合メタノール溶液を含浸後乾燥して、多孔質導電性シート 45 重量部に対してフェノール樹脂 55 重量部を付着させた。このフェノール樹脂含有シートを 2 枚重ね、145℃の温度、0.4 MPa の面圧でプレス成形し、フェノール樹脂を硬化させた。次に、このフェノール樹脂を硬化させた板を、不活性雰囲気中にて、2,200℃の温度で加熱して、フェノール樹脂を炭素化させ、多孔質導電性シートを得た。

#### 比較例 11

市販の炭素繊維織物 (E-TEK, Inc. 製) を比較例 10 の多孔質導電性シートとする。この織物は、カタログ中で "A" cloth と示され、平織で、目付は 116 g/m<sup>2</sup>、厚さは 0.35 mm とされている。

以上の実施例 1 乃至 7、および、比較例 1 乃至 11 において得られた多孔質導電性シートの物性が表 1 に示される。

比較例 1 および比較例 2 の多孔質導電性シートを用いて燃料電池用電極を作成し、燃料極には水素、空気極には空気を供給して電極特性を測定した。その結果が、表 2 に示される。

比較例 2 は、電気抵抗が低いにも拘わらず、電圧が低く、多孔質導電性シートからなる電極基材が薄いため、電極基材面方向の流体の透過性が低く、セパレータのガス流路を形成する山部分と対向する触媒層への

水素や酸素の供給が十分行われなかったと推定される。

実施例 3、比較例 9、および、比較例 5 の多孔質導電性シートの電気抵抗値が発電効率に与える影響を試算した。その結果が表 3 に示される。ここで、電圧低下率は、発電効率低下率に相当する。

このように、多孔質導電性シートの電気抵抗は、発電効率の低下に直接的に影響する。特に、10%を超える発電効率の低下は問題である。

実施例 6、比較例 10、および、比較例 11 の多孔質導電性シートを用いて次の試験を行った。1cm×1cm の多孔質導電性シート 2 枚の間に、高分子電解質膜である N a f i o n 1 1 2 (E. I. du P o n t d e N e m o u r s & C o. , I n c 製) を挟み、110℃の温度、2.4MPa の面圧で、10分加圧した後、圧力を解除して冷却し、高分子電解質膜を挟んだ 2 枚の多孔質導電性シート間の抵抗をテスターで測った。その結果が表 4 に示される。

テスターで測る抵抗値は、電子導電性を有しない N a f i o n 1 1 2 のために、本来は無限大となるはずであるが、比較例 11 の多孔質導電性シートは、表面粗さが大きいため、高分子電解質膜を貫通した短絡が起こり、電気抵抗が小さくなっている。これに対し、実施例 6、比較例 10 の多孔質導電性シートでは、短絡は起こっていないことが分かる。

実施例 1 乃至 7 の多孔質導電性シートは、空気透過時の差圧、厚み、密度、電気抵抗、表面粗さ、引張強さのバランスが取れている。すなわち、電極基材として、厚さ方向および面方向の流体の透過性、電気抵抗のバランスが取れており、良好な電池特性を発揮できるものである。これらは、圧縮率も低いため、触媒層の均一な塗布が容易で、燃料、空気の流路となるセパレータの溝部分を埋めにくい。更に、最大破壊半径が小さくロール状に巻き上げることが可能である。

比較例 3 と実施例 2 との比較、ならびに、比較例 3 および比較例 9 と

実施例 3、実施例 4、実施例 5 および比較例 9 との比較から、多孔質導電性シートを加圧することで、圧縮率が減少する効果が得られていることが分かる。

比較例 12、実施例 8

実施例 5 の多孔質導電性シートの厚さ方向の電気抵抗を、面圧が 0.98 MPa の状態で測定した。これを比較例 12 とする。実施例 5 の多孔質導電性シートおよび同様の測定装置を用いて、面圧 2.9 MPa で 2 分加圧した後、圧力を 0.98 MPa に下げて抵抗値を測定した。これを実施例 8 とする。

比較例 13、比較例 14、実施例 9、実施例 10

実施例 6、比較例 10 の多孔質導電性シートを用いた他は比較例 12、実施例 8 と同様にして、比較例 13、比較例 14、実施例 9、実施例 10 を得た。

比較例 15、比較例 16、実施例 11

比較例 9 の多孔質導電性シートを用いた他は比較例 12、実施例 8 と同様にして比較例 15、実施例 11 を得た。比較例 9 の多孔質導電性シートおよび同様の測定装置を用いて、面圧 0.98 MPa で加圧し 2 時間後の抵抗値を測定した。これを比較例 16 とする。

以上の実施例 8 乃至 11、および、比較例 12 乃至 16 において得られた多孔質導電性シートの物性が表 5 に示される。

多孔質導電シートと炭素板を含む、抵抗測定用積層体にかかる圧力を一時的に高くすることで、電気抵抗を 15～30% 低減できた。この低減効果は、比較例 16 の経時的抵抗低減効果よりずっと大きい。

表 1

	(A) 厚さ方向の 電気抵抗 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	(B) 最大破壊半径 (mm)	(C) 圧縮率 (%)	(D) 14 cm/秒 の空気透過時 の差圧 (mmAq)
実施例 1	50	10 以下	23	1.2
実施例 2	16	10 以下	29	1.2
実施例 3	23	10 以下	29	0.7
実施例 4	32	10 以下	19	1.6
実施例 5	32	10 以下	24	0.9
実施例 6	11	10 以下	6	3.3
実施例 7	12	10 以下	6	2.4
比較例 1	160	10 以下	29	0.4
比較例 2	80	10 以下	26	0.2
比較例 3	18	10 以下	47	0.4
比較例 4	8	*	*	*
比較例 5	85	10 以下	45	1.3
比較例 6	72	10 以下	43	1.25
比較例 7	31	10 以下	45	200 以上
比較例 8	18	10 以下	52	2.4
比較例 9	51	10 以下	9	1.2
比較例 10	11	30	5	5
比較例 11	11	10 以下	22	0.5

表中 \* 印 : 強度が低いため測定不能



表 1 (続き)

	(E) 表面粗さ R a ( $\mu$ m)	(F) 引張強さ (N/ 10mm幅)	(G) 0.15MPa 加圧時の厚み (mm)	(H) 0.15MPa 加圧時の密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	13	43	0.27	0.16
実施例 2	12	—	0.17	0.33
実施例 3	24	8	0.36	0.15
実施例 4	13	—	0.21	0.30
実施例 5	14	12	0.26	0.25
実施例 6	8	20	0.15	0.34
実施例 7	9	23	0.20	0.29
比較例 1	16	39	0.25	0.13
比較例 2	16	20	0.12	0.12
比較例 3	26	13	0.37	0.15
比較例 4	*	*	*	*
比較例 5	—	—	0.28	0.20
比較例 6	—	—	0.28	0.22
比較例 7	—	—	0.27	0.21
比較例 8	—	—	0.22	0.18
比較例 9	—	—	0.10	0.58
比較例 10	6	39	0.20	0.44
比較例 11	32	—	0.28	0.41

表中 \* 印 : 強度が低いため測定不能

表 2

	0.6 A / cm <sup>2</sup> での電圧 (V)
比較例 1	0.58
比較例 2	0.54

表 3

	0.6 A / cm <sup>2</sup> での電圧 ロス (V) (多孔質導電性シート 2 枚分)	電圧低下率 (%) (多孔質導電性シートの 電気抵抗が 0 の場合に 電圧 0.7 V と仮定)
実施例 3	0.028	4
比較例 9	0.061	9
比較例 5	0.102	15

表 4

	電気抵抗
実施例 6	10 MΩ 以上
比較例 10	10 MΩ 以上
比較例 11	150 Ω

表 5

	多孔質導電性シート	厚さ方向の電気抵抗 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
実施例 8	実施例 5	2 7
比較例 1 2	実施例 5	3 2
実施例 9	実施例 6	8
比較例 1 3	実施例 6	1 1
実施例 1 0	比較例 1 1	9
比較例 1 4	比較例 1 1	1 2
実施例 1 1	比較例 1 0	8
比較例 1 5	比較例 1 0	1 1
比較例 1 6	比較例 1 0	1 0

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、厚さ方向の電気抵抗、最大破壊半径、圧縮率が特定の範囲にあるため、電気抵抗が低く、流体の透過性が高く、シートのロール化が可能で、加圧による厚さ変化が少ない多孔質導電性シートが提供される。この多孔質導電性シートは、電気抵抗や、流体の透過性による電圧低下が少なく、加工により電極とすることが容易なため、電極基材の製造に好ましく用いられる。

本発明によれば、液体中に分散せしめた炭素繊維を、網状に抄造し、バインダーとなる有機物を付着させ、乾燥させた後、得られたシートを 0.49 乃至 9.8 MPa の範囲の面圧で加圧すること、および／または、得られたシートを 300  $\mu\text{m}$  以下のクリアランスでロールプレスす

ることにより、上記特性を有する多孔質導電性シートが、安定して、低コストで、製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) 有機物が付着された多数本の炭素繊維にて形成されたシートからなり、(b) 該シートの厚さ方向の電気抵抗値が、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、(c) 該シートの最大破壊半径が、 $25 \text{ mm}$ 以下であり、(d) 該シートの圧縮率が、 $40\%$ 以下である多孔質導電性シート。
2. 前記シートの圧力損失が、 $20 \text{ mmHg}$ 以下である請求の範囲第1項に記載の多孔質導電性シート。
3. 前記シートの表面粗さが、 $30 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第2項に記載の多孔質導電性シート。
4. 前記シートの引張強さが、 $0.49 \text{ N}/10 \text{ mm}$ 幅以上である請求の範囲第3項に記載の多孔質導電性シート。
5. 前記シートの厚さが、 $0.13$ 乃至 $0.7 \text{ mm}$ であり、密度が、 $0.05$ 乃至 $0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ である請求の範囲第4項に記載の多孔質導電性シート。
6. 前記シートを形成する多数本の炭素繊維が、不織布の形態をなしている請求の範囲第1乃至5項のいずれかに記載の多孔質導電性シート。
7. 前記有機物が、熱硬化性樹脂を含む有機物である請求の範囲第1乃至5項のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

8. 前記有機物が、熱硬化性樹脂を含む有機物である請求の範囲第6項に記載の多孔質導電性シート。

9. 前記シートが、炭素粒子を含むシートである請求の範囲第1乃至5項のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

10. 前記シートが、炭素粒子を含むシートである請求の範囲第6項に記載の多孔質導電性シート。

11. 前記シートが、撥水性の高分子材料を含むシートである請求の範囲第1乃至5項のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

12. 前記シートが、撥水性の高分子材料を含むシートである請求の範囲第6項に記載の多孔質導電性シート。

13. (a) 液体中に分散している多数本の炭素繊維を網上に抄造することにより炭素繊維シートを形成するシート成形工程と、(b) 抄造された炭素繊維シートに、有機物を該炭素繊維のバインダーとして付着する有機物付着工程と、(c) 有機物が付着したシートを乾燥する乾燥工程と、(d) 乾燥したシートを、0.49乃至9.8 MPaの面圧で加圧する加圧工程、および/または、300  $\mu$ m以下のクリアランスでロールプレスする加圧工程とからなる多孔質導電性シートの製造方法。

14. 前記有機物が、熱硬化性樹脂を含む有機物である請求の範囲第13項に記載の多孔質導電性シートの製造方法。

15. 前記加圧工程により加圧されたシートを、300℃以上の温度で熱処理する熱処理工程を有する請求の範囲第13あるいは14項に記載の多孔質導電性シートの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06382

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/96, C25B11/03, D06M15/19, D21H13/50,  
D21H19/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/96, C25B11/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, 184638, A2 (HITACHI, LTD.), 17 October, 1985 (17.10.85), & JP, 61-96667, A & JP, 61-147460	1, 5-8, 11 1-15
Y	US, 4759989, A (Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 November, 1986 (17.11.86), & JP, 62-123662	1-15
A	JP, 10-125334, A (TOKAI CARBON CO., LTD.), 15 May, 1998 (15.05.98), Table 3 (Family: none)	1-15
A	JP, 9-278558, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Table 1 (Family: none)	1-15
A	JP, 10-162838, A (Toray Industries, Inc.), 19 June, 1998 (19.06.98), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 December, 2000 (08.12.00)

Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/06382

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/96、C25B11/03、D06M15/19、D21H13/50、  
D21H19/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/96、C25B11/03

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP184638A2 (HITACHI, LTD.) 17. Oct. 1985 (17. 10. 85) & JP61-96667 A, JP61-147460	1, 5-8, 11 1-15
Y	US4759989A (Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) 17. Nov. 1986 (17. 11. 86) & JP62-123662	1-15
A	JP10-125334A (東海カーボン株式会社) 15. 5月. 1998 (15. 05. 98), 表 3、(ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X 9275

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP9-278558A(大阪瓦斯株式会社)28.10月.1997 (28.10.97), 表1、 (ファミリーなし)	1-15
A	JP10-162838A(東レ株式会社)19.6月.1998 (19.06.98), 全文、(フ ァミリーなし)	1-15

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The porosity conductive liner sheet whose compressibility of (d) this sheet it consists of a sheet formed in the carbon fiber of the a large number book which adhered to the organic substance, the electric resistance value of the thickness direction of (b) this sheet is two or less 50m ohm-cm, the maximum breaking radius of (c) this sheet is 25mm or less, and is 40% or less.

[Claim 2] A porosity conductive liner sheet given in the 1st term of a claim whose pressure loss of said sheet is 20 or less mmAqs.

[Claim 3] A porosity conductive liner sheet given in the 2nd term of a claim whose surface roughness of said sheet is 30 micrometers or less.

[Claim 4] A porosity conductive liner sheet given in the 3rd term of a claim whose tensile strength of said sheet is more than 0.49N/10mm width of face.

[Claim 5] A porosity conductive liner sheet given in the 4th term of a claim whose consistencies the thickness of said sheet is 0.13 thru/or 0.7mm, and are 0.05 thru/or 0.6 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 6] A porosity conductive liner sheet given in either the claim 1st to which the carbon fiber of the a large number book which forms said sheet is making the gestalt of a nonwoven fabric thru/or the 5th term.

[Claim 7] A porosity conductive liner sheet given in either the claim 1st said whose organic substance is the organic substance containing thermosetting resin thru/or the 5th term.

[Claim 8] A porosity conductive liner sheet given in the 6th term of a claim said whose organic substance is the organic substance containing thermosetting resin.

[Claim 9] A porosity conductive liner sheet given in either the claim 1st said whose sheet is a sheet containing a carbon particle thru/or the 5th term.

[Claim 10] A porosity conductive liner sheet given in the 6th term of a claim said whose sheet is a sheet containing a carbon particle.

[Claim 11] A porosity conductive liner sheet given in either the claim 1st said whose sheet is a sheet containing water-repellent polymeric materials thru/or the 5th term.

[Claim 12] A porosity conductive liner sheet given in the 6th term of a claim said whose sheet is a sheet containing water-repellent polymeric materials.

[Claim 13] (a) The sheet forming cycle which forms a carbon fiber sheet by milling the carbon fiber of the a large number book currently distributed in a liquid to a screen oversize, (b) The organic substance adhesion process of adhering to the milled carbon fiber sheet considering the organic substance as a binder of this carbon fiber, (c) The manufacture approach of the porosity conductive liner sheet which consists of the desiccation process which dries the sheet to which the organic substance adhered, a pressurization process which pressurizes the sheet which carried out (d) desiccation by the planar pressure of 0.49 thru/or 9.8MPa(s), and/or a pressurization process which carries out a roll press by path clearance 300 micrometers or less.

[Claim 14] The manufacture approach of a porosity conductive liner sheet given in the 13th term of a claim said whose organic substance is the organic substance containing thermosetting resin.

[Claim 15] The manufacture approach of a porosity conductive liner sheet given in the claim

- 13th which has the heat treatment process which heat-treats the sheet pressurized by said pressurization process at the temperature of 300 degrees C or more, or the 14th term.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**Technical field** This invention relates to the porosity conductive liner sheet with which the permeability and conductivity of the desirable fluid used as a conductive polymer electrolyte fuel cell or an electrode substrate of the electrolyzer are demanded, and its manufacture approach.

**Background technique** In addition to conductivity, it participates in a reaction, for example, the permeability of fluids, such as hydrogen, oxygen, and water, is required of the electrode substrate of a fuel cell or the electrolyzer. Moreover, in fabricating the electrode substrate concerned, the reinforcement for being equal to fabrication is required of the porosity conductive liner sheet used in order to form a base material.

As a porosity conductive liner sheet which forms such an electrode substrate, the porous carbon plate the carbon fiber with short fiber length was made to bind with carbon to JP,6-20710,A, JP,7-326362,A, or JP,7-220735,A is proposed.

However, since such a porous carbon plate makes the aggregate of the staple fiber which consists of a carbon fiber or its precursor fiber and is made by sinking in or mixing resin to this and calcinating further to it, it has the problem that a manufacturing cost is high.

Moreover, when the consistency of a porous carbon plate is low, the binding carbon of a porous carbon plate tends to break with the welding pressure which acts when the time of manufacture of an electrode substrate and an electrode substrate are constructed to equipment, for example, a cell, and a porous carbon plate is easily destroyed by bending deformation. Therefore, since the porous carbon plate demanded for the manufacture cost reduction of an electrode substrate cannot be rolled in the shape of a roll and a production line cannot be supplied, a porous carbon plate has the problem that the processing cost in the production process of an electrode substrate increases.

On the other hand, using the paper-like carbon staple fiber aggregate for JP,7-105957,A or JP,8-7897,A as an electrode substrate is proposed. Since such an electrode substrate has the high electric resistance of the thickness direction, it has the problem that sag is large.

As an approach of improving the electric resistance of the thickness direction, the approach of adding a conductive filler to the nonwoven fabric-like fiber aggregate is shown in WO No.

9827606 official report. However, when many binders for fixing a filler and a filler are added, the permeability of a fluid demanded as an electrode substrate becomes low. For this reason, there is a problem that supply of a fuel or oxygen and discharge of the water generated by the reaction are not fully performed. Greatly [ deformation ], since compressibility is still higher, in case the forming cycle of the electrode substrate which used it, and the fabricated electrode substrate are used for the paper-like carbon staple fiber aggregate as a cell, since surface roughness is large, electrolyte layers, such as polyelectrolyte film, are penetrated, a short circuit tends to take place, and it has the problem which says that tensile strength is still weaker.

Although there is also an approach using the textiles-like fiber aggregate, since it is that that the thickness change by pressurization is large, the clearance between threads, and irregularity are large in this case, there is a problem to which implementation of the processing in back processes, such as catalyst spreading, becomes difficult.

It was made in order that this invention might solve many problems in a Prior art mentioned

above, and electric resistance is low, the purpose has the high permeability of a fluid, winding up of the shape of a roll is possible for it, and offering few porosity conductive liner sheet and its manufacture approach has the thickness change by pressurization.

Indication of invention Porosity conductive liner sheet concerning this invention It consists of a sheet formed in the carbon fiber of the a large number book which adhered to (a) organic substance. The electric resistance value of the thickness direction of (b) this sheet is two or less 50m ohm-cm. The maximum breaking radius of (c) this sheet is 25mm or less. The compressibility of (d) this sheet is 40% or less.

Here, the porosity in a porosity conductive liner sheet means that many openings (hole) which enable migration of the matter which results on the surface of another side through the inside of a sheet from one front face of a sheet, and which participates in the electrode reaction of hydrogen, oxygen, water, etc. exist in a sheet. The consistency of a sheet can express porous extent and this consistency is explained later.

Conductivity means electronic conductivity. Conductivity is acquired when an electron flows between carbon fibers. In order to use the porosity conductive liner sheet concerning this invention as an electrode substrate, it is important that the conductivity of the sheet thickness direction is especially high. In order to make this conductivity high, it is desirable that carbon particles, such as carbon black, and a graphite, expanded graphite, are intermingled on the sheet.

When a sheet is made for there to be along a cylindrical outside and is rolled a part gone half round, the radius of the greatest cylinder in case a crack, cracking, etc. arise on a sheet and destruction starts is called maximum breaking radius of a sheet.

The manufacture approach of the porosity conductive liner sheet concerning this invention The sheet forming cycle which forms a carbon fiber sheet by milling the carbon fiber of the a large number book currently distributed in (a) liquid to a screen oversize, The organic substance adhesion process of adhering to the carbon fiber sheet by which (b) paper milling was carried out considering the organic substance as a binder of this carbon fiber, Desiccation process which dries the sheet to which (c) organic substance adhered It consists of a pressurization process which pressurizes the sheet which carried out (d) desiccation by the planar pressure of 0.49 thru/or 9.8MPa(s), and/or a pressurization process which carries out a roll press by path clearance 300 micrometers or less.

The best gestalt for inventing The mode of desirable operation of this invention is explained.

As a carbon fiber used for the porosity conductive liner sheet concerning this invention, the carbon fiber of a PAN (polyacrylonitrile) system, a pitch system, and a phenol system is desirable. Also in these, since a PAN system carbon fiber cannot break easily when a sheet is pressurized, it is especially desirable.

When the size of a carbon fiber is thin, there is an inclination for the permeability of a fluid to become low. If the size of a carbon fiber is thick, when applying a catalyst bed on a porosity conductive liner sheet, there is an inclination for the penetration to the sheet of coating liquid to increase. For this reason, the size of a carbon fiber has 1 thru/or the desirable range of 15 micrometers. They are 3 thru/or the range of 10 micrometers more preferably.

The organic substance used for the porosity conductive liner sheet concerning this invention has a duty for giving water repellence to a porosity conductive liner sheet in order to raise the reinforcement of a porosity conductive liner sheet. As the organic substance, a fluororesin, polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl acetate (PVAc), a cellulose, acrylic resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide are desirable.

If the organic substance contained in a porosity conductive liner sheet has not much many the amounts, since it will increase electric resistance and the permeability of a fluid will be reduced, the organic substance contained in a porosity conductive liner sheet has 35 or less desirable % of the weight, and it is 25 or less % of the weight more preferably.

In order to raise the productive efficiency of the process for manufacturing the product which used this, for example, an electrode substrate, as for a porosity conductive liner sheet, it is desirable that continuous supply of the sheet to the process concerned is made. As for a sheet, being wound in the shape of a roll is desirable in that case. That is, as for a sheet, it is desirable

that it is possible for it to be able to wind up in the shape of a roll, without damage occurring. This means that a sheet cannot break easily due to bending deformation.

It is back processes, such as catalyst bed spreading and unification with an electrolyte layer, in order to make it a sheet not break by hauling, more than the 0.49N/10mm width of face of the tensile strength of a sheet is desirable, more than its 1.96N/10mm width of face is more desirable, and more than its 4.9N/10mm width of face is still more desirable.

As for the carbon fiber of the a large number book of the porosity conductive liner sheet concerning this invention, it is desirable that it is the nonwoven fabric which consists of a carbon fiber. By using a carbon fiber nonwoven fabric, sheet reinforcement of all directions can be made high in a sheet surface.

The nonwoven fabric with which the carbon fiber is making the in general random array in the sheet surface direction is called carbon fiber nonwoven fabric. Some carbon fibers may be suitable in the sheet thickness direction. It is desirable that many carbon fibers are arranged in the sheet surface direction, when an electrode substrate is created using a sheet, and preventing the short circuit which lets an electrolyte layer pass.

As the manufacture approach of a carbon fiber nonwoven fabric, there are an approach of using a carbon fiber as a nonwoven fabric and the approach of carbonizing the nonwoven fabric of carbon fiber precursor fiber. As the approach of nonwoven-fabric-izing, there is the so-called carding method, the melt blowing method, the span bond method, dry process like a flash method, or a wet method like a paper-making method.

In addition, since the nonwoven fabric which consists of acrylic oxidation fiber (fire resistance-ized fiber, carbon fiber precursor fiber) is marketed, it can calcinate this at the temperature of about 1,500 degrees C in an inert atmosphere, and can create a carbon fiber nonwoven fabric. In this case, the carbon fiber nonwoven fabric whose eyes are 80 g/m<sup>2</sup> and whose thickness is 0.3mm can be obtained by choosing a commercial acrylic oxidation fiber nonwoven fabric appropriately.

Although a sheet can make sheet reinforcement high by including the textile fabrics which consist of a carbon fiber Since the array direction of a carbon fiber has gathered in the case of textile fabrics, many carbon fibers are needed compared with a nonwoven fabric, and it becomes cost quantity, There are that catalyst bed spreading of a back process becomes difficult with the clearance and irregularity between threads, a fray occurring at the sheet edge, and a problem from which deformation of an eye gap and a sheet tends to arise by hauling of the direction of slant. From this point, it can be said that it is most desirable that it is a carbon fiber nonwoven fabric as for the aggregate of the carbon fiber which forms a sheet.

The electric resistance of the thickness direction of the porosity conductive liner sheet concerning this invention needs to be two or less 50mohm and cm, in order to make small the electrical-potential-difference loss by electric resistance. It is two or less 20m ohm-cm still more preferably two or less 30m ohm-cm more preferably.

The test electrode which stuck copper foil with width of face of 50mm, a die length [ of 200mm ], and a thickness of 0.1mm on one side of the vitrified charcoal blank which has a smooth front face with width of face of 50mm, a die length [ of 200mm ], and a thickness of 1.5mm is prepared two sheets in measurement of this electric resistance. Vitrified charcoal blanks are opposed, and the test electrode of two sheets is piled up so that it may intersect perpendicularly in the center section.

The porosity conductive liner sheet which is going to measure electric resistance is cut into a round shape with a diameter of 48mm, and is inserted between said vitrified charcoal blanks which face each other, and it pressurizes so that it may become the pressure of 0.98MPa(s) to the area of a porosity conductive liner sheet.

The terminal for currents is prepared in the end of the test electrode of two sheets, and the terminal for electrical potential differences is prepared in the other end. The current of 1A is passed between the test electrodes of two sheets using the terminal for currents. Electrical-potential-difference [ between the terminals for electrical potential differences ] V (V) is measured, and electric resistance R (momega and cm<sup>2</sup>) is computed by the degree type. pi is a circular constant here. The readout of an electrical potential difference is performed, after

putting said welding pressure, and waiting until an electrical-potential-difference value is stabilized. Time amount until it is stabilized is 1 thru/or about 3 minutes.

$R = V \times 2.4 \times 2.4 \times \pi \times 1,000$  The maximum breaking radius of the porosity conductive liner sheet concerning this invention needs to be 25mm or less.

When a sheet is made for there to be along the outside of the cylinder of radius R (mm) and is rolled a part gone half round, the greatest radius in case a crack, cracking, etc. arise on a sheet and destruction starts is called maximum breaking radius. If the maximum breaking radius exceeds 25mm, it will be difficult to wind in the shape of a roll, and a sheet will tend to break at a back process. The maximum breaking radius is 10mm or less preferably.

The compressibility CR of the porosity conductive liner sheet concerning this invention (%) needs to be 40% or less, in order to prevent filling further the slot of the separator which is the passage of a fuel or air in order to prevent that a sheet is crushed and uniform spreading becomes impossible with a pressure at the time of catalyst bed spreading in a back process. It is 10% or less still more preferably 20% or less more preferably.

Compressibility CR (%) is computed by the degree type from thickness [ when pressurizing a sheet surface by thickness / when pressurizing by the pressure of 0.15MPa(s) / T (mm), and the pressure of 0.024MPa(s) ] t (mm).

$CR(\%) = [(t - T) / t] \times 100$  As for the porosity conductive liner sheet concerning this invention, it is desirable that the pressure loss at the time of making air penetrate in the thickness direction in a second in 14cm /is 20 or less mmAqs. That pressure loss is low means that the permeability of air is high. By being within the limits of this, the permeability of the fluid called for as an electrode substrate of electrochemistry equipments, such as a fuel cell, can be fulfilled. When it says from such a standpoint, pressure loss is 5mmAq(s) still more preferably 10 mmAqs more preferably.

It is desirable that the center line average of roughness height (Ra) of the surface roughness of the porosity conductive liner sheet concerning this invention is 30 micrometers or less. It is 20 micrometers or less more preferably, and is 10 micrometers or less still more preferably. If the center line average of roughness height is large, while it will become difficult to apply a catalyst to homogeneity, the short circuit which lets an electrolyte layer pass with the irregularity becomes easy to take place.

The cut-off value when asking for the center line average of roughness height is 2.5mm, and measurement die length is 8mm.

The thickness of the porosity conductive liner sheet concerning this invention brings effect to the permeability of a fluid, and electric resistance. If thick [ if thickness is thin, the fluid permeability of the direction of a field is not enough, and ], it will become the cause of electric resistance increase. These have opposite directivity. Therefore, in order to make both properties be satisfied with coincidence, it is desirable that 0.13 thru/or the range of the thickness at the time of the pressurization in the planar pressure of 0.15MPa are 0.7mm, and they are 0.2 thru/or 0.5mm more preferably.

The thickness in that case is 30 in 0.15MPa thru/or 100%, and if the thickness in 0.15MPa is in the above-mentioned range, it can make the permeability of a good fluid, and electric resistance provide, although it is pressurized by the pressure of about 0.3 thru/or 3MPa(s) when a sheet is used for the electrode of a fuel cell.

The consistency of the porosity conductive liner sheet concerning this invention brings effect to the permeability of a fluid, and electric resistance. If a consistency is high, the permeability of a fluid will become low, and electric resistance will become high if low. These have opposite directivity. Therefore, in order to make both properties be satisfied with coincidence, it is desirable that the consistency at the time of the pressurization in the planar pressure of 0.15MPa is the range of 0.05 thru/or 0.6 g/cm<sup>3</sup>. It is 0.15 thru/or 0.5 g/cm<sup>3</sup> more preferably, and they are 0.25 thru/or 0.4 g/cm<sup>3</sup> still more preferably.

The consistency in that case is 100 – 300% in 0.15MPa, and if the consistency in 0.15MPa is in the above-mentioned range, it can make the permeability of a good fluid, and electric resistance provide, although it is pressurized by the pressure of about 0.3 thru/or 3MPa(s) when a sheet is used for the electrode of a fuel cell.



It is desirable that thermosetting resin is contained in the organic substance contained in the porosity conductive liner sheet concerning this invention. Porosity conductive liner sheets are the purposes, such as a water-repellent finish, and may be heat-treated at 300 thru/or the temperature of 450 degrees C. By thermosetting resin being included, the mechanical strength of a sheet and gestalt holdout can be maintained after heat treatment.

Heat-curing resin has phenol resin, an epoxy resin, and desirable polyimide, when this heat treatment is taken into consideration.

In order to raise the chemical resistance of resin, it is desirable to heat-treat the porosity conductive liner sheet containing thermosetting resin at the temperature of 300 degrees C or more. more -- desirable -- the temperature of 400 degrees C or more -- it is 450 degrees C or more in temperature still more preferably. If heat treatment temperature is high, since carbonization of resin will progress and a sheet will become weak, the temperature of 700 degrees C or less is desirable still more desirable, and heat treatment temperature is 550-degree-C or less temperature. The heat-resistant low organic substance, such as PVA, PVAc, and a cellulose, is removable with this heat treatment. In order to prevent the oxidative degradation of resin, it is desirable to perform this heat treatment under an inert atmosphere. It is desirable to pressurize a sheet before heat treatment in order to lower the compressibility of a sheet, and it is still more desirable to heat to pressurization and coincidence and to stiffen some or all of thermosetting resin.

It is desirable that a porosity conductive liner sheet contains carbon particles, such as carbon black, and a graphite, expanded graphite, because of electric resistance reduction of a sheet as mentioned above. A carbon particle can be added [ adding to the sheet creation time which consists of a carbon fiber, or ] to a sheet after sheet creation.

As for especially carbon black, it is desirable to mix with resin, such as above-mentioned thermosetting resin, the above-mentioned below-mentioned water-repellent macromolecule, etc., and to make it contain in a sheet in order to raise adhesion with the sheet.

The porosity conductive liner sheet concerning this invention can contain water-repellent polymeric materials. As a water-repellent macromolecule, there are a macromolecule containing a fluorine and a macromolecule containing silicon. A polytetrafluoroethylene (PTFE) and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), fluorine content rubber, etc. are used preferably. Among this, since water repellence and the water repellence by which chemical resistance was stabilized highly for a long period of time are acquired, PTFE, FEP, and PFA are more desirable.

Since sufficient water repellence will not be acquired if few [ if there are many water-repellent polymeric materials, the electric resistance of a sheet will increase, and ], the amount of the water-repellent polymeric materials contained in a porosity conductive liner sheet has 3 thru/or 35 desirable % of the weight, and 8 thru/or its 25 % of the weight are still more desirable. The contact angle of water can estimate water repellence. 110 degrees or more of a contact angle are desirable.

In sheet down stream processing after sheet forming (back process), in order to prevent a carbon fiber penetrating an electrolyte layer and causing a short circuit further, in order to prevent the catalyst bed penetration when applying a catalyst bed to a porosity conductive liner sheet, a carbon fiber and the surface smoothing layer containing a carbon particle may be prepared in the front face of a porosity conductive liner sheet.

Since the metal (except for noble metals, such as platinum, gold, a ruthenium, and a rhodium) contained in a porosity conductive liner sheet is ionized, goes into the polyelectrolyte film and reduces membranous conductivity, little direction is good. As for the amount of the sodium which is the typical metal contained in a porosity conductive liner sheet, calcium, and aluminum, it is desirable that they are 3 element \*\*\*\*\* and 500 ppm or less, and it is still more desirable that it is 100 ppm or less.

Since the sulfur and the halogen which are contained in a porosity conductive liner sheet reduce catalytic activity, little direction is good. The amount of the chlorine which is the typical halogen contained in a porosity conductive liner sheet, and sulfur doubles these, it is desirable that it is 200 ppm or less, and it is still more desirable that it is 100 ppm or less.

The approach of lessening a metal, a halogen, and a sulfur element has the approach of reducing the amount contained in a raw material, a method of reducing the amount mixed in the middle of a process, the approach of washing and removing a porosity conductive liner sheet with warm water etc., etc.

The porosity conductive liner sheet concerning this invention mentioned above can be suitably used as an electrode substrate for fuel cells.

Here, an electrode substrate means what achieves supply of the matter, the function and current collection function of discharge, and the function of gestalt maintenance of an electrode, or maintenance on the strength to participate in electrode reaction, in semantics with the ingredient which constitutes some electrodes.

A catalyst bed is prepared on the porosity conductive liner sheet concerning this invention, and it can consider as an electrode, or an electrolyte layer, especially the polyelectrolyte film can be prepared further, and it can consider as an electrochemistry unit. These electrodes and electrochemistry units are used for a fuel cell, a cell, and the electrolyzer.

An electrode substrate and a catalyst bed are arranged in the shape of a layer, or an electrode substrate, a catalyst bed, and the polyelectrolyte film are arranged, a unit is constituted, a fuel cell is constituted by the layered product containing the plurality of that unit, and mobiles, such as an automobile, a vessel, and a submarine, drive with this fuel cell.

At this time, as an electrode substrate, the porosity conductive liner sheet is built into the electrode or the electrochemistry unit, and electrode reaction matter, such as hydrogen, oxygen, and water, is made to penetrate, or it achieves the duty which passes a current. A catalyst bed consists of mixture of the catalyst powder and polyelectrolyte which supported noble-metals particles, such as platinum, to carbon black, or a fluororesin, and is applied on an electrode substrate or the polyelectrolyte film. Although many things of proton conductivity are used and the polyelectrolyte film has the thing of a fluororesin system or a hydrocarbon system, many things of a fluororesin system with high chemical resistance are used especially.

The manufacture approach of the porosity conductive liner sheet concerning this invention is explained. A wet paper-making method is explained to an example.

(a) Sheet forming cycle (paper-milling process)

The carbon staple fiber which the diameter of fiber cut into about 5 thru/or die length of 13mm the carbon fiber which are about 3 thru/or 20 micrometers, made it distribute underwater, and distributed is milled on a wire gauze, and the sheet which consists of a carbon staple fiber is fabricated.

(b) Organic substance adhesion process The organic substance used as binders, such as PVA and acrylic resin, is made to adhere to the obtained sheet.

(c) Desiccation process The organic substance adhered, sheet desiccation is carried out and a porosity conductive liner sheet is obtained.

In case a carbon fiber is distributed underwater, the binder which consists of the organic substance is mixed, a carbon fiber and a binder are milled on a wire gauze, at the temperature of 100 degrees C or more, it can be made to be able to dry for about 10 minutes, and a porosity conductive liner sheet can also be obtained.

(d) Pressurization process It presses, in order to reduce the compressibility of a sheet. The press approach presses a sheet by the planar pressure of the range of 0.49 thru/or 9.8MPa(s). As for this planar pressure, it is desirable that it is the range of 0.98 thru/or 4.9MPa(s). If the effectiveness of reducing the compressibility of a porosity conductive liner sheet if a press pressure is low is not enough and a press pressure is high, a porosity conductive liner sheet will be destroyed.

The pressurization by the roll press is also used preferably. The path clearance at the time of performing a roll press is 300 micrometers or less. As for this path clearance, it is desirable that they are 100 thru/or the range of 250 micrometers. If a porosity conductive liner sheet may be destroyed if path clearance is too small, and path clearance is too large, the effectiveness of reducing the compressibility of a porosity conductive liner sheet is not enough. Since a porosity conductive liner sheet cannot break easily, the direction of a roll press made into path clearance predetermined by multiple times while making path clearance small is more desirable rather than

making its path clearance predetermined by 1 time.

A sinking-in process can be established if needed before the heat treatment process stated to before this pressurization process, the back, or the back.

(e) sinking-in process the obtained porosity conductive liner sheet -- fluororesins, such as PFA, FEP, and PTFE, -- about 5 -- or it is made to adhere 40% of the weight, it heat-treats at 300 thru/or the temperature of 400 degrees C, and a water-repellent porosity conductive liner sheet is obtained.

When the case where thermosetting resin is included is made into an example by the wet paper-making method, the manufacture approach of the porosity conductive liner sheet in that case is as follows.

(a) Sheet forming cycle (paper-milling process)

The carbon staple fiber which the diameter of fiber cut into about 5 thru/or die length of 13mm the carbon fiber which are about 3 thru/or 20 micrometers, made distribute underwater, and distributed is milled on a wire gauze, and the sheet which consists of a carbon staple fiber is fabricated.

(b) Organic substance adhesion process The organic substance used as binders, such as PVA and acrylic resin, is made to adhere to the obtained sheet.

(c) Desiccation process The organic substance adhered, sheet desiccation is carried out and a porosity conductive liner sheet is obtained.

In case a carbon fiber is distributed underwater, the binder which consists of the organic substance is mixed, a carbon fiber and a binder are milled on a wire gauze, at the temperature of 100 degrees C or more, it can be made to be able to dry for about 10 minutes, and a porosity conductive liner sheet can also be obtained.

(d) Sinking-in process A solvent is removed after infiltrating thermosetting resin solutions, such as phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, into the obtained porosity conductive liner sheet. under the present circumstances, resin -- about 2.5 -- or it is made to adhere 40% of the weight

(e) Pressurization process The porosity conductive liner sheet which sank in thermosetting resin is pressed. With this press, the compressibility of a porosity conductive liner sheet and surface roughness can be made small. When performing the press by planar pressure, planar pressure is taken as the range of 0.49 thru/or 9.8MPa(s). As for this planar pressure, it is desirable that they are 0.98 thru/or 4.9MPa(s). If the effectiveness of reducing the compressibility of a porosity conductive liner sheet if a press pressure is low is not enough and a press pressure is high, a porosity conductive liner sheet will be destroyed.

The pressurization by the roll press is also used preferably. The path clearance at the time of performing a roll press is 300 micrometers or less. This path clearance has 100 thru/or the desirable range of 250 micrometers. If a porosity conductive liner sheet may be destroyed if path clearance is too small, and path clearance is too large, the effectiveness of reducing porosity conductive liner sheet compressibility is not enough.

It is desirable to heat to a press and coincidence and to stiffen some or all of heat-curing resin. By stiffening some or all of thermosetting resin, deformation of the porosity conductive liner sheet in a back process, i.e., the increment in thickness, can be controlled.

(f) Heat treatment process In order to harden thermosetting resin completely, and in order to raise the chemical resistance of thermosetting resin, the porosity conductive liner sheet obtained at the pressurization process is heat-treated.

300 degrees C or more of heat treatment temperature are desirable. It is also desirable to sink in charges of a repellent, such as a fluororesin, and to serve with heat treatment of the charge of a repellent in advance of this heat treatment, because of process reduction.

In electrochemistry equipments, such as a fuel cell and electrolyzer, the laminating of many units containing a porosity conductive liner sheet is carried out. In order to reduce the electric resistance of this layered product, it is desirable to make the pressure concerning a layered product high temporarily. this pressure -- 1.2 of working pressure thru/or 20 times -- desirable -- more -- desirable -- 1.5 -- or they are 2 thru/or 5 times still more preferably 10 times. If a pressure is made high too much, the low pressure which destruction of a layered product

component takes place and is not different from working pressure is not enough as the electric resistance reduction effectiveness. The time amount which makes a pressure high is enough in about 1 second thru/or about 10 minutes.

If working pressure is made high, deformation with time and destruction of an electrolyte layer or a catalyst bed will tend to take place, consequently problems, such as an electric short circuit and a diffusibility fall of a fluid, will occur. Since temperature and humidity are high, deformation and destruction tend [ much more ] to take place to civil time. On the other hand, making a pressure high temporarily does not lead to deformation with time or destruction, but it can attain the purpose which reduces electric resistance.

Example 1 The diameter of fiber cut into die length of 12mm distributed underwater the staple fiber of the PAN system carbon fiber which is 7 micrometers, and milled paper to the screen oversize. Infiltrated the emulsion which becomes the sheet which consists of a carbon staple fiber milled and obtained from the mixture (mixing ratio 1:3) of PVA and PVAc, subsequently it was made to dry, and the porosity conductive liner sheet was obtained.

Next, after infiltrating the solution which made underwater [ in which PVA was dissolved ] distribute KETCHIEN black powder (EC600JD, LION, Inc. make) into the porosity conductive liner sheet which was able to be obtained, desiccation removed water and the porosity conductive liner sheet was obtained. The eyes of the obtained porosity conductive liner sheet was [ the content of PVA and PVAc of the content of 42g/m<sup>2</sup>, and KETCHIEN black ] 23% 22%.

Example 1 of a comparison Let the porosity conductive liner sheet before infiltrating KETCHIEN black powder be the example 1 of a comparison in an example 1. The content of the mixture of 30 g/m<sup>2</sup>, PVA, and PVAc of the eyes of a porosity conductive liner sheet was 22%.

Example 2 of a comparison The porosity conductive liner sheet was obtained like the example 1 of a comparison except having made the eyes of a porosity conductive liner sheet into 15 g/m<sup>2</sup>.

Example 3 of a comparison: It mixed to 2:3 by the weight ratio, and the staple fiber and expanded graphite powder (bulk density 0.14 g/cm<sup>3</sup>, mean particle diameter of about 150 micrometers) of a PAN system carbon fiber which were cut into die length of 12mm were made to distribute underwater. The sheet with which expanded graphite powder adhered to the staple fiber of a carbon fiber was milled on the wire gauze using these dispersion liquid. Infiltrated the emulsion which becomes the sheet which consists of a carbon staple fiber which milled paper from the mixture (mixing ratio 1:3) of PVA and PVAc, it was made to dry, and the porosity conductive liner sheet was obtained. The content of the mixture of 56 g/m<sup>2</sup>, PVA, and PVAc of the eyes of a porosity conductive liner sheet was 10%.

Example 2 The porosity conductive liner sheet of the example 3 of a comparison was pressurized by the planar pressure of 2.9MPa(s) in the thickness direction, the pressure was canceled, and the porosity conductive liner sheet was obtained.

Example 3 Having inserted into it with two graphite plates, and pressurizing it by the planar pressure of 35 g/cm<sup>2</sup>, after infiltrating PFA dispersion (AD-2CR, Daikin Industries, LTD. make) into the porosity conductive liner sheet of the example 3 of a comparison and drying to it, it heat-treated at the temperature of 350 degrees C for 1 hour, and the porosity conductive liner sheet was obtained. The eyes of a porosity conductive liner sheet were 55 g/m<sup>2</sup>, and PFA content was 11%.

Example 4 The porosity nature electric conduction sheet was obtained like the example 3 before sinking [ of PFA dispersion ] in in the example 3 except having performed the roll press of a porosity conductive liner sheet. The roll press performed setup 9 and path clearance to linear pressure 390 N/cm the two sum totals [ five ] by 1 time each and path clearance 200micrometer by 350 micrometers, 300 micrometers, and 250 micrometers. The eyes of a porosity conductive liner sheet were 63 g/m<sup>2</sup>, and PFA content was 12%.

Example 5 The porosity conductive liner sheet was obtained like the example 3 except having carried out, after infiltrating PFA dispersion and drying the roll press before sinking [ of PFA dispersion ] in in the example 4. The eyes of a porosity conductive liner sheet were 61 g/m<sup>2</sup>, and PFA content was 12%.

Example 6 To the porosity conductive liner sheet of the example 3 of a comparison, the methanol solution of resol mold phenol resin was sunk in and dried. The coating weight of phenol

resin is calculated and it was made to turn into 11% of the porosity conductive liner sheet weight which sinks in from solution concentration. The sheet after desiccation was pressed by the planar pressure of 0.98MPa at the temperature of 145 degrees C for 30 minutes. Furthermore, the sheet after a press was heat-treated at the temperature of 400 degrees C among air for 1 hour, and the porosity conductive liner sheet was obtained.

Example 7 To the porosity conductive liner sheet of the example 3 of a comparison, the methanol of an epoxy resin and the acetone mixed solvent solution were sunk in and dried. The coating weight of an epoxy resin is calculated and it was made to become 25% of the porosity conductive liner sheet which sinks in from solution concentration. The bisphenol A mold liquefied epoxy resin (Epicoat 828, product made from oil-ized Shell Epoxy), novolak mold phenol resin (PSM4326, Gunee Chemical Industry Co., Ltd. make), and an imidazole (an epicure EMI 24, product made from oil-ized Shell Epoxy) are mixed and dissolved in the methanol of an epoxy resin, and the acetone mixed solvent solution by the weight ratio of 186:105:1. The sheet after desiccation was pressed by the planar pressure of 0.98MPa at the temperature of 170 degrees C for 30 minutes. Furthermore, the sheet after a press was heat-treated at the temperature of 400 degrees C among air for 1 hour, and the porosity conductive liner sheet was obtained.

Example 4 of a comparison The porosity conductive liner sheet of the example 3 of a comparison was heat-treated at the temperature of 400 degrees C among air for 30 minutes, and the porosity conductive liner sheet was obtained. Eyes were 51 g/m<sup>2</sup>.

Example 5 of a comparison Underwater [ in which PVA was dissolved ] was made to distribute acetylene black powder (DIN a turnip rack powder, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make), the post-desiccation into which the porosity conductive liner sheet of the example 1 of a comparison was infiltrated removed water, and the porosity conductive liner sheet was obtained. The eyes of a porosity conductive liner sheet was [ the content of PVA and PVAc of the content of 55g/m<sup>2</sup>, and acetylene black ] 17% 41%.

Example 6 of a comparison The porosity conductive liner sheet was obtained like the example 5 of a comparison. The eyes of a porosity conductive liner sheet was [ the content of PVA and PVAc of the content of 62g/m<sup>2</sup>, and acetylene black ] 16% 47%.

Example 7 of a comparison The sheet which cooled the liquid which made underwater [ in which PVA was dissolved ] distribute acetylene black powder after heating the porosity conductive liner sheet of the example 1 of a comparison at the temperature of 800 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind was infiltrated. After desiccation removed water after that, by linear pressure 490 N/cm and path clearance 0, the roll press was carried out and the porosity conductive liner sheet was obtained. The eyes of a porosity conductive liner sheet was [ the content of PVA of the content of 56 g/m<sup>2</sup> and acetylene black ] 6% 53%.

Example 8 of a comparison KETCHIEN black powder was used instead of acetylene black powder, and also the porosity conductive liner sheet was obtained like the example 6 of a comparison. The eyes of a porosity conductive liner sheet was [ the content of PVA of the content of 44 g/m<sup>2</sup> and KETCHIEN black ] 12% 37%.

Example 9 of a comparison The porosity conductive liner sheet was obtained like the example 4 in the example 4 except having made path clearance to 0 and having made the linear pressure into 390 N/cm for the roll press at the temperature of 150 degrees C. The content of 58 g/m<sup>2</sup> and PFA of the eyes of a porosity conductive liner sheet was 8%.

Example 10 of a comparison The mixed methanol solution of novolak mold phenol resin and resol mold phenol resin was dried to the porosity conductive liner sheet of the example 1 of a comparison after sinking in, and the phenol resin 55 weight section was made to adhere to it to the porosity conductive liner sheet 45 weight section. Press forming of this phenol resin content sheet was carried out by the two-sheet pile, the temperature of 145 degrees C, and the planar pressure of 0.4MPa, and phenol resin was stiffened. Next, heated the plate which stiffened this phenol resin at the temperature of 2,200 degrees C in the inert atmosphere, phenol resin was made to carbonize, and the porosity conductive liner sheet was obtained.

Example 11 of a comparison Let commercial carbon fiber textiles (E-TEK, product made from Inc.) be the porosity conductive liner sheet of the example 10 of a comparison. These textiles are indicated to be "A" cloth in a catalog, it is plain weave, and eyes are made into 116 g/m<sup>2</sup> and

thickness is set to 0.35mm.

The physical properties of the porosity conductive liner sheet obtained in the above example 1 thru/or 7 and the example 1 of a comparison thru/or 11 are shown in Table 1.

The electrode for fuel cells was created using the porosity conductive liner sheet of the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, hydrogen was supplied to the fuel electrode, air was supplied to the air pole, and the electrode characteristic was measured. The result is shown in Table 2.

An electrical potential difference is low, although the example 2 of a comparison has low electric resistance, since the electrode substrate which consists of a porosity conductive liner sheet is thin, the permeability of the fluid of the direction of an electrode substrate side is low, and it is presumed that supply of the crest part which forms the gas passageway of a separator, and the hydrogen to the catalyst bed which counters or oxygen was not performed enough.

The electric resistance value of the porosity conductive liner sheet of an example 3, the example 9 of a comparison, and the example 5 of a comparison made the trial calculation of the effect which it has on generating efficiency. The result is shown in Table 3. Here, the rate of sag is equivalent to a generating efficiency decreasing rate.

Thus, the electric resistance of a porosity conductive liner sheet affects decline in generating efficiency directly. Especially the decline in the generating efficiency exceeding 10% is a problem.

The next trial was performed using the porosity conductive liner sheet of an example 6, the example 10 of a comparison, and the example 11 of a comparison. Between two 1cmx1cm porosity conductive liner sheets, Nafion112 (E. I. du Pont de Nemours & Co., product made from Inc) which is the polyelectrolyte film was inserted, after pressurizing by the temperature of 110 degrees C, and the planar pressure of 2.4MPa for 10 minutes, the pressure was canceled, it cooled and resistance between the porosity conductive liner sheets of two sheets which sandwiched the polyelectrolyte film was measured with the circuit tester. The result is shown in Table 4.

Although the resistance measured with a circuit tester should originally serve as infinity for Nafion112 which does not have electronic conductivity, since the porosity conductive liner sheet of the example 11 of a comparison has large surface roughness, the short circuit which penetrated the polyelectrolyte film takes place, and electric resistance is small. On the other hand, in the porosity conductive liner sheet of an example 6 and the example 10 of a comparison, it turns out that the short circuit has not taken place.

The example 1 thru/or the porosity conductive liner sheet of 7 have balanced the differential pressure at the time of air transparency, thickness, a consistency, electric resistance, surface roughness, and tensile strength. That is, as an electrode substrate, the permeability of the fluid of the thickness direction and the direction of a field and the balance of electric resistance are maintained, and a good cell property can be demonstrated. Since compressibility is also low as for these, uniform spreading of a catalyst bed is easy for them, and they cannot bury a part for the slot of the separator used as the passage of a fuel and air easily. Furthermore, the maximum breaking radius is able to wind up in the shape of a roll small.

The comparison with the comparison with the example 3 of a comparison and an example 2, the example 3 of a comparison and the example 9 of a comparison, an example 3, an example 4, an example 5, and the example 9 of a comparison shows that the effectiveness that compressibility decreases is acquired by pressurizing a porosity conductive liner sheet.

The example 12 of a comparison, example 8 Planar pressure measured the electric resistance of the thickness direction of the porosity conductive liner sheet of an example 5 in the state of 0.98MPa(s). Let this be the example 12 of a comparison. After pressurizing by planar pressure 2.9MPa for 2 minutes using the porosity conductive liner sheet and the same measuring device of an example 5, the pressure was lowered to 0.98MPa(s) and resistance was measured. This is made into an example 8.

The example 13 of a comparison, the example 14 of a comparison, an example 9, example 10 The porosity conductive liner sheet of an example 6 and the example 10 of a comparison was used, and also the example 13 of a comparison, the example 14 of a comparison, the example 9, and

the example 10 as well as the example 12 of a comparison and an example 8 were acquired. The example 15 of a comparison, the example 16 of a comparison, example 11 The porosity conductive liner sheet of the example 9 of a comparison was used, and also the example 15 of a comparison and the example 11 as well as the example 12 of a comparison and an example 8 were acquired. Using the porosity conductive liner sheet and the same measuring device of the example 9 of a comparison, it pressurized by planar pressure 0.98MPa, and the resistance of 2 hours after was measured. Let this be the example 16 of a comparison. The physical properties of the porosity conductive liner sheet obtained in the above example 8 thru/or 11 and the example 12 of a comparison thru/or 16 are shown in Table 5. Electric resistance has been reduced 15 to 30% by making high temporarily the pressure concerning the layered product for resistance measurement containing a porosity electric conduction sheet and a carbon plate. This reduction effectiveness is much larger than the with-time resistance reduction effectiveness of the example 16 of a comparison.

表 1

	(A) 厚さ方向の 電気抵抗 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	(B) 最大破壊半径 (mm)	(C) 圧縮率 (%)	(D) 14cm/秒 の空気透過時 の差圧 (mmAq)
実施例 1	50	10 以下	23	1.2
実施例 2	16	10 以下	29	1.2
実施例 3	23	10 以下	29	0.7
実施例 4	32	10 以下	19	1.6
実施例 5	32	10 以下	24	0.9
実施例 6	11	10 以下	6	3.3
実施例 7	12	10 以下	6	2.4
比較例 1	160	10 以下	29	0.4
比較例 2	80	10 以下	26	0.2
比較例 3	18	10 以下	47	0.4
比較例 4	8	*	*	*
比較例 5	85	10 以下	45	13
比較例 6	72	10 以下	43	125
比較例 7	31	10 以下	45	200 以上
比較例 8	18	10 以下	52	2.4
比較例 9	51	10 以下	9	12
比較例 10	11	30	5	5
比較例 11	11	10 以下	22	0.5

表中 \* 印：強度が低いため測定不能



表 1 (続き)

	(E) 表面粗さ R a ( $\mu$ m)	(F) 引張強さ (N/ 10mm幅)	(G) 0.15MPa 加圧時の厚み (mm)	(H) 0.15MPa 加圧時の密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	13	43	0.27	0.16
実施例 2	12	—	0.17	0.33
実施例 3	24	8	0.36	0.15
実施例 4	13	—	0.21	0.30
実施例 5	14	12	0.26	0.25
実施例 6	8	20	0.15	0.34
実施例 7	9	23	0.20	0.29
比較例 1	16	39	0.25	0.13
比較例 2	16	20	0.12	0.12
比較例 3	26	13	0.37	0.15
比較例 4	*	*	*	*
比較例 5	—	—	0.28	0.20
比較例 6	—	—	0.28	0.22
比較例 7	—	—	0.27	0.21
比較例 8	—	—	0.22	0.18
比較例 9	—	—	0.10	0.58
比較例 10	6	39	0.20	0.44
比較例 11	32	—	0.28	0.41

表中\*印：強度が低いため測定不能

表 2

	0.6A/cm <sup>2</sup> での電圧 (V)
比較例 1	0.58
比較例 2	0.54

表 3

	0.6 A/cm <sup>2</sup> での電圧 ロス (V) (多孔質導電性シート2枚分)	電圧低下率 (%) (多孔質導電性シートの 電気抵抗が0の場合に 電圧0.7 Vと仮定)
実施例 3	0.028	4
比較例 9	0.061	9
比較例 5	0.102	15

表 4

	電気抵抗
実施例 6	10 MΩ 以上
比較例 10	10 MΩ 以上
比較例 11	150 Ω

表 5

	多孔質導電性シート	厚さ方向の電気抵抗 (mΩ · cm <sup>2</sup> )
実施例 8	実施例 5	27
比較例 12	実施例 5	32
実施例 9	実施例 6	8
比較例 13	実施例 6	11
実施例 10	比較例 11	9
比較例 14	比較例 11	12
実施例 11	比較例 10	8
比較例 15	比較例 10	11
比較例 16	比較例 10	10

Availability on industry According to this invention, since the electric resistance of the thickness direction, the maximum breaking radius, and compressibility are in the specific range, a porosity conductive liner sheet with little [ electric resistance is low, the permeability of a fluid is high,

and roll-izing of a sheet is possible, and ] thickness change by pressurization is offered. This porosity conductive liner sheet has little sag by electric resistance and the permeability of a fluid, and since considering as an electrode by processing is easy, it is preferably used for manufacture of an electrode substrate.

After according to this invention milling the carbon fiber made to distribute in a liquid reticulated, making the organic substance used as a binder adhere and making it dry, pressurizing the obtained sheet by the planar pressure of the range of 0.49 thru/or 9.8MPa(s), and/or by carrying out the roll press of the obtained sheet by path clearance 300 micrometers or less, the porosity conductive liner sheet which has the above-mentioned property is stabilized, and it can manufacture by low cost.

---

[Translation done.]